

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-043308

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/312  
H01B 3/46  
// C23C 18/12

---

(21)Application number : 2000-224734

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : ABE KOICHI  
TAKAYASU REIKO

---

(54) INSULATING FILM, METHOD OF FORMING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulating film that is superior in adhesiveness, low relative permittivity and the like, a method of forming the insulating film that is superior in mechanical characteristics, adhesiveness, low relative permittivity and the like, with excellent workability and productivity, and a semiconductor device of small delay of signal, high quality and high reliability.

SOLUTION: This insulating film has critical surface tension on the surface of  $29 \times 10^{-3}$  N/m or greater and relative permittivity measured at 10 kHz of 2.6 or smaller. This method of forming the insulating film is to apply an organic composite containing polysiloxane on a substrate, and to make the composite dry. This semiconductor device uses the insulating film for interlayer insulating films in multilayer wiring.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-43308

(P2002-43308A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テロト* (参考)
H01L 21/312		H01L 21/312	C 4K022
H01B 3/46		H01B 3/46	C 5F058
// C23C 18/12		C23C 18/12	5G305

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号	特願2000-224734(P2000-224734)	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成12年7月26日(2000.7.26)	(72)発明者	阿部 浩一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	高安 礼子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絶縁皮膜、その製造方法及びその絶縁皮膜を用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 接着性、低比誘電率等に優れた絶縁被膜、機械特性、接着性、低比誘電率等に優れた絶縁皮膜を作業性、生産性よく製造できる絶縁皮膜の製造方法及び信号遅延が少なく高品位で高信頼性の半導体装置を提供する。

【解決手段】 表面の臨界表面張力が $2.9 \times 10^{-3}$  N/m以上で、10 KHzで測定した比誘電率が2.6以下である絶縁皮膜、有機基を有するポリシロキサンを含んでなる組成物を基材上に塗布、乾燥することを特徴とする前記絶縁皮膜の製造方法及び前記絶縁皮膜を多層配線の層間絶縁皮膜として用いた半導体装置。

FP03-0286 00W0-XX
04 1.13
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の臨界表面張力が $29 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以上で、10KHzで測定した比誘電率が2.6以下である絶縁皮膜。

【請求項2】 表面の臨界表面張力が $31 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ である請求項1記載の絶縁皮膜。

【請求項3】 絶縁皮膜が、有機基を有するポリシロキサンを含んでなる請求項1又は2記載の絶縁皮膜。

【請求項4】 有機基を有するポリシロキサンを含んでなる組成物を基材上に塗布、乾燥することを特徴とする請求項1、2又は3記載の絶縁皮膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の絶縁皮膜を多層配線の層間絶縁皮膜として用いた半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁皮膜、その製造方法及びその絶縁皮膜を用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となっており、電子部品の絶縁材料は、耐熱性、機械特性等の他、低比誘電率と接着性が求められている。

【0003】一般に配線の信号の伝搬速度( $v$ )と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率( $\epsilon$ )とは、 $v = k / \sqrt{\epsilon}$  ( $k$ は定数)で示される関係があり、信号の伝搬速度を高速化するためには使用する周波数領域を高くし、また、そのときの絶縁材料の比誘電率を低くする必要があるからである。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜が層間絶縁材料として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な材料が求められている。

【0004】現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率3.5程度の $\text{SiOF}$ 膜(CVD法)があげられる。比誘電率2.5~3.0の絶縁材料としては、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が、さらに比誘電率2.5以下の絶縁材料としては膜中に空隙を有するポーラス材が有力と考えられており、LSIの層間絶縁皮膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0005】また、LSIの層間絶縁皮膜に適用する低誘電率材料の要求される特性としては、耐熱性、高接着性の特性があげられる。微細化したLSIの多層配線工程においては、グローバル平坦化のため、CMP(Chemical Mechanical Polishing)が必須であり、接着性は特に重要な特性となる。比誘電率3.0以下の低誘電率材料として有力と考えられている有機SOG、有機ポリマー及びポーラス材等は、従来のCVDで形成した $\text{SiO}_2$ 膜や、 $\text{SiOF}$ 膜よりも誘電率は低いが、上層膜に

対する接着性が低いために、CMP工程において絶縁皮膜と上層膜の間で剥離することが問題となってきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、接着性、低比誘電率等に優れた絶縁被膜を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、より接着性及び低比誘電率に優れた絶縁被膜を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、さらに機械特性に優れた絶縁被膜を提供するものである。

【0007】請求項4記載の発明は、機械特性、接着性、低比誘電率等に優れた絶縁皮膜を作業性、生産性よく製造できる絶縁皮膜の製造方法を提供するものである。請求項5記載の発明は、信号遅延が少なく高品位で高信頼性の半導体装置を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面の臨界表面張力が $29 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以上で、10KHzで測定した比誘電率が2.6以下である絶縁皮膜に関する。また、本発明は、表面の臨界表面張力が $31 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ である前記の絶縁皮膜に関する。また、本発明は、絶縁皮膜が、有機基を有するポリシロキサンを含んでなる前記の絶縁皮膜に関する。

【0009】また、本発明は、有機基を有するポリシロキサンを含んでなる組成物を基材上に塗布、乾燥することを特徴とする前記の絶縁皮膜の製造方法に関する。また、本発明は、前記の絶縁皮膜を多層配線の層間絶縁皮膜として用いた半導体装置に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明において臨界表面張力とは、数種類の異なった表面張力を持つ液体を固体表面上に滴下し、液滴の接触角( $\theta$ )を測定し、液体の表面張力(横軸)と $\cos \theta$ 値(縦軸)をプロットしたのち、表面張力と $\cos \theta$ 値から直線の式を求め、この直線を $\cos \theta = 1$  ( $\theta = 0$ )へ外挿したときの表面張力値である。

【0011】臨界表面張力は、固体表面のぬれ特性を示す尺度であり、固体表面が完全にぬれるときの特性値であると定義される。臨界表面張力が大きい固体表面は多くの液体にぬれやすく、小さい固体表面では多くの液体にぬれにくいことをあらわすとされている(「接着ハンドブック」日本接着協会編、第2版、P20-P49)。

【0012】ここで、接触角は、市販の接触角測定機と呼ばれる装置で容易に測定することができる。また、臨界表面張力は、液体の表面張力と $\cos \theta$ 値をプロットし、最小二乗法によって直線の傾きと切片を求めたのち、 $\cos \theta = 1$ となるよう下記の式から算出することができる。

## 【0013】

【数1】 $X = (Y - b) / a$  [dyn/cm =  $10^{-3} \text{ N/m}$ ]

Y :  $\cos \theta = 1$

X : 表面張力値 [dyn/cm]

a : 直線の傾き

b : 直線の切片

【0014】また、数種類の異なった表面張力を持つ液体としては、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール等の水素結合液体、n-ヘキサン、n-デカン等の炭化水素液体などを使用することができる。

【0015】本発明における絶縁皮膜の臨界表面張力は、CMP工程において絶縁皮膜とその上に形成された膜との良好な接着性を発現する点から、 $29 \times 10^{-3}$  N/m以上であることが必要で、 $31 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3}$  N/mであることが好ましく、 $33 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3}$  N/mであることがより好ましい。臨界表面張力の値が $29 \times 10^{-3}$  N/m未満では接着効果が不十分となり、 $60 \times 10^{-3}$  N/mを超えると誘電率の上昇、脱離ガス成分の増加等、膜物性が低下する傾向がある。

【0016】本発明における絶縁皮膜の比誘電率は、信号遅延を少なくし、高密度化を可能とする点から、2.6以下であることが必要である。

【0017】本発明の絶縁皮膜としては、例えば、有機SOG、有機ポリマーを低密度化したポーラス材料が好ましく、機械強度という点から、有機基を有するポリシロキサンを骨格とする有機SOGがより好ましい。

【0018】有機基を有するポリシロキサンを含んでなる絶縁皮膜は、アルコキシシランを部分加水分解縮合させて得られる組成物を用いて形成しうる。

【0019】そのような組成物は、アルコキシシラン類を、必要により用いる有機溶媒及び触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる公知の方法によって合成でき、例えば、アルコキシシラン類としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロブチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシラン等の含フッ素アルコキシシラン類、γ-グリシドキシプロピルトリメトキ

シラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等の含芳香環アミノシラン類、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン等のビス(トリアルコキシシリル)アルカン類などが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0020】その中でも、接着性等の点から、テトラアルコキシシラン類、モノアルキルトリアルコキシシラン類、モノアルケニルトリアルコキシシラン類、ビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン類及びビス(ヒドロキシジアルキルシリル)ベンゼン類が好ましく、ビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン類が特に好ましい。

【0021】なお、加水分解縮合反応の際、必要に応じて加熱を行ってもよい。上記触媒としては塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、マレイン酸等の有機酸などが使用できる。

【0022】加水分解縮合により得られる生成物のポリシロキサン(シロキサンオリゴマー又はシロキサンポリマー)の分子量は、後述する熱分解性ポリマーとの相溶性、溶剤への溶解性、機械特性、成形性等の点から、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値、以下同様)が、500~20,000であることが好ましく、1,000~10,000であることがより好ましい。また、合成された組成物は、必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂などで除去してもよい。

【0023】上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N-メチル-2ピロリドン等のアミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶媒が挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0024】また、上記のようにして得られたシロキサンオリゴマー又はシロキサンポリマーを含有する組成物に、形成した絶縁皮膜を低誘電率化低密度化、低誘電率化するために、熱分解性のポリマー等を添加することができる。熱分解性のポリマーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合

体等が挙げられる。

【0025】本発明の絶縁皮膜は、上記のようにして得られたシロキサンオリゴマー又はシロキサンポリマーを含有する組成物を、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエハー、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布し、60～600℃、10秒～2時間程度、空气中あるいはチッ素等の不活性ガス中で加熱乾燥して、有機溶媒を除去することにより製造することができる。この絶縁皮膜の膜厚には特に制限はないが、クラック耐性等の点から、0.01～10μmであることが好ましく、0.05～5μmであることがより好ましく、0.1～3μmであることが特に好ましい。

【0026】絶縁皮膜は、半導体装置、マルチチップモジュール多層配線板等の電子部品における絶縁被膜として好適であり、半導体装置においては、表面保護膜、パッファークコート膜、層間絶縁被膜等として使用することができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0028】実施例1

500mlの三口フラスコに攪拌棒、冷却管及び温度計をセットした後、フェニルトリメトキシシラン19.8g(0.1モル)、メチルトリメトキシシラン13.6g(0.1モル)及び有機溶媒のγ-ブチロラクトンを混合し、攪拌を行いながら水で希釈した酢酸を滴下し、反応を行った(この時の室温は23℃で、フラスコの温度制御は行わなかった)。添加した水の量は、用いたアルコキシシランのアルコキシ基と等モルとした。不揮発分濃度は、必要な膜厚が得られよう20～30重量%の範囲で調整した。水と触媒の滴下終了後、6時間攪拌を行った後、密閉容器に移して23℃で2日間放置してポリシロキサン溶液を得た(シロキサンオリゴマーの重量平均分子量は1,500であった)。その後は冷凍庫(−18℃)で保管を行った。

【0029】次に、ポリメチルメタクリレートのγ-ブチロラクトン溶液(濃度10重量%)をポリシロキサン溶液と8:2(ポリメチルメタクリレート:ポリシロキサンの不揮発分の重量比率)で混合した後、フィルタ濾過し塗布液を得、この塗布液をシリコンウエハ上に滴下してスピンコートした。ついで、ホットプレートを用いて、150℃で30秒、さらに250℃で30秒加熱し、0.5μmの塗膜を形成した後、チッ素雰囲気中、400℃で0.5時間バークして絶縁皮膜を形成した。

【0030】次に、この絶縁皮膜の臨界面張力を求めた。臨界面張力は、絶縁皮膜上に、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール及びプロピレングリコールの液滴をのせてそれぞれの接触角を測定し、 $\cos \theta$ を計算したのち、液体の表面張力と $\cos \theta$ をプロットした最小二乗法のよる直線の式から $\cos \theta = 1$ に外挿して求めた。

【0031】また、この皮膜の10kHzでの比誘電率を求めた。比誘電率は、直径2mmのA1電極を膜上に形成し、A1電極とシリコンウエハーで形成されるキャパシターの容量を測定し、膜厚とA1電極の面積から計算した。容量測定はインピーダンスアナライザを用いて行った。また、膜厚は、エリプソメトリーを用いて測定した。

【0032】また、上記絶縁皮膜上にプラズマ雰囲気下でSiO<sub>2</sub>膜を形成し、基盤目テープ剥離試験(JISK5400に準拠)によって絶縁皮膜と上層のSiO<sub>2</sub>膜との間の接着性を評価した。これらの結果を表1に示した。

20 【0033】実施例2

フェニルトリメトキシシラン19.8g(0.1モル)、メチルトリメトキシシラン13.6g(0.1モル)を1.4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン22.2g(0.1モル)に変更した以外は実施例1と同様に合成してポリシロキサン溶液を得た(シロキサンオリゴマーの重量平均分子量は1,500であった)。その後は冷凍庫(−18℃)で保管を行った。

30 【0034】次に、実施例1と同様にして0.5μmの塗膜を形成した後、チッ素雰囲気中、400℃で0.5時間バークして絶縁皮膜を形成し、各測定を行い結果を表1に示した。

【0035】比較例1

市販のメチルラダータイプのポリシロキサン(重量平均分子量は8,000程度)を用い、不揮発分濃度20重量%のトルエン溶媒の組成物溶液を作製した。この溶液をフィルタ濾過し、シリコンウエハ上に滴下してスピンコートした。ついで、ホットプレートを用いて、150℃で30秒、さらに250℃で30秒加熱し、0.5μmの塗膜を形成した後、チッ素雰囲気中、400℃で0.5時間バークして絶縁皮膜を形成した。次に、実施例1と同様にして各測定を行い結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

表 1

	測定結果		
	臨界面張力 ( $\times 10^{-3} \text{N/m}$ )	比誘電率	基盤目テープ試験
実施例1	29.5	2.6	○
実施例2	33.5	2.5	⊙
比較例1	23	2.9	×

## 【0037】〔基盤目テープ試験評価基準〕

◎全て剥離なし

○基盤目100個のうち剥離個数は10個以内

△基盤目100個のうち剥離個数は10個～49個以内

×基盤目100個のうち剥離個数が50個以上

## 【0038】

【発明の効果】請求項1記載の絶縁被膜は、接着性、低比誘電率等に優れたものである。請求項2記載の絶縁被膜は、請求項1記載の絶縁被膜の効果を奏し、より接着

性及び低比誘電率に優れたものである。請求項3記載の絶縁被膜は、請求項1又は2記載の絶縁被膜の効果を奏し、さらに機械特性に優れたものである。

【0039】請求項4記載の絶縁皮膜の製造方法は、機械特性、接着性、低比誘電率等に優れた絶縁皮膜を作業性、生産性よく製造できるものである。請求項5記載の半導体装置は、信号遅延が少なく高品位で高信頼性のものである。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA05 BA15 BA20 BA33 DA06  
DB24 EA01  
5F058 AA08 AA10 AC03 AD05 AF04  
AG01 AH02  
5G305 AA07 AA11 AB10 AB15 AB34  
AB36 BA09 CA26 CD12